

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—53565

⑤ Int. Cl.³
C 09 D 11/00識別記号
1 0 1庁内整理番号
6770—4 J

④ 公開 昭和59年(1984) 3 月28日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ジェットインク組成物

川崎市多摩区東三田 3 丁目10番
1 松下技研株式会社内

① 特 願 昭57—163352

⑦ 発 明 者 村上睦明

② 出 願 昭57(1982) 9 月20日

川崎市多摩区東三田 3 丁目10番
1 松下技研株式会社内

③ 発 明 者 豊田常彦

⑧ 出 願 人 大日本塗料株式会社

横浜市中区千代崎町 3 —72

大阪市此花区西九条 6 丁目 1 番
124号

④ 発 明 者 国松正昭

⑨ 出 願 人 松下電器産業株式会社

神奈川県足柄上郡大井町西大井

門真市大字門真1006番地

20の 5

⑤ 発 明 者 荒川利昭

⑩ 代 理 人 弁理士 中村稔 外 4 名

横須賀市舟倉町716

⑥ 発 明 者 内藤宏之

明 細 書

1. 発明の名称 ジェットインク組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とする水性ジェットインク組成物において、さらに水溶性タンパク質の少なくとも一種を含むことを特徴とするジェットインク組成物。

(2) 前記水溶性タンパク質は、カゼインおよび／またはソジウムカゼイネイトである特許請求の範囲第(1)項記載のジェットインク組成物。

(3) 前記水溶性タンパク質はジェットインク組成物中 0.1 ～ 5 重量％含有されている特許請求の範囲第(1)項記載のジェットインク組成物。

(4) 水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とする水性ジェットインク組成物において、さらに水溶性タンパク質の少なくとも一種と、水溶性消光物質の少なくとも一種とを含むことを特徴とするジェットインク組成物。

(5) 前記水溶性タンパク質は、カゼインおよび／またはソジウムカゼイネイトである特許請求の

範囲第(4)項記載のジェットインク組成物。

(6) 前記水溶性タンパク質はジェットインク組成物中 0.1 ～ 5 重量％含有されている特許請求の範囲第(4)項記載のジェットインク組成物。

(7) 前記水溶性消光物質はジェットインク組成物中 0.1 ～ 5 重量％含有されている特許請求の範囲第(4)項記載のジェットインク組成物。

(8) 前記水溶性消光物質は、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム、チオシアン酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄、硫酸ニッケルおよびシウ酸ニッケルから選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第(4)項記載のジェットインク組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水性のジェットインク組成物に関する。更に詳しくは、ジェットプリンターのノズル部で目詰りを起こすことなく、長時間の使用が可能であり、しかも耐光性良好な記録物を提供することのできる改良された水性ジェットインク組成物に関する。

ところで、公知のインクジェット記録方式の基本的な印字原理としては、ノズルからのインク液滴の吐出方法の観点から、静電誘引型、パルス圧による断続吐出型、数気圧の持続圧を加える連続吐出型などの方式がある。またインク液滴の制御の仕方の観点から、荷電偏向型、電界偏向型、無電荷型（オンデマンド型）などがある。実用上は前記の吐出方式ならびにインク液滴制御方式の各種組合せにより、夫々弊長のある記録方式が提示されて実施されているようである。しかしながらそれらの方式とそれに使うノズルの形状により適切なインクの物性（粘度、表面張力等）や電気的特性等は相異なる。そこで、いずれのインクジェ

ット方式においても、微細なノズルよりインクが均一なインク粒子として、連続的に安定して噴射されなければならない。

故に、インクジェットプリンターの基本的な解決すべき課題は、このノズル部の目詰まりを完全に防ぎ、長期間の連続かつ安定なインク粒子の発生を確保することにある。また一時的な休止後に、再び安定なインク粒子の作成が可能であるということも、重要なポイントの一つである。当然のことながら、微細なノズルはわずかな溶媒不溶固形分の付着によつても目詰りを起す。またノズルの一部に固型物が付着してもインクの噴射方向が変化化する。

したがつて、連続かつ安定なインク粒子の噴射を行なうためには、インク組成物の粘度や表面張力が適切でなければならないということばかりでなく、インク組成物中の溶媒不溶固形分を完全に除去する事が必要である。また溶媒不溶固形分が経時的に発生することを完全に防止することも必要である。

ところで、水系のジェットインク組成物における着色は、普通水溶性染料を使用することにより、溶媒不溶固形分の除去ないしは発生防止を達成することが可能である。

しかし水溶性染料を用いた系においては、前記溶媒不溶固形分の発生等を防止するというインクジェット方式の基本的要求を満たすことは一応容易となるが、一方記録物の耐光性が不十分であるという欠点が生じてくる。

これを更に具体的に述べると、ある期間経過すると記録文字が消失したり又は判読し難くなつたり、特にカラー画像等の場合には混色した染料の耐光性の相異にもとづく画像の変色等がしばしば発生した。

すなわち、従来の水性ジェットインク組成物に使用される水溶性染料は、耐光性が不十分であつたり、ノズル詰りをおこしたり、その他連続噴射性等のジェットインクとして必要な諸条件、及び記録物にした時要求される色の種類、色相等の観点において、その使用出来る種類にはおのずから

制限があつたのである。

そこで、本発明者等のうち一人は前記各種欠点や制限条件を改良するため、先に水溶性紫外線吸収剤を含有したインク組成物をすでに提案した。（特公昭56-18151）しかし、この種の市場における耐光性への要求は一段と厳しくなりつゝある。

加えて、一般に染色物（本発明においてはインクジェット記録物）の耐光性は、基質、共存物質、環境条件等の諸条件が相互に密接に影響する（相互作用）ことが知られている。これら光退色系の諸問題については研究成果がまだ十分にそろっていないので統一的な理論体系を組立てることはまだ困難である。たとえば基質について述べると、基質との相互作用において特異な問題としてよく知られているものに、アクリル繊維のカチオン染料染色物の示す高い耐光性、黄色系建築染料のナイロン染色物における低い耐光性などが知られている。しかし、インクジェット記録物に関し、この種の知見はない。

本発明者等はそこでインクジェット記録物の耐光性を向上させるため、染料と共存することにより耐光性を向上させる化合物につき種々検討した結果、水溶性タンパク質、又は水溶性タンパク質と水溶性消光物質の組合せが耐光性を大巾に向上させ得ることを見出したのである。

同時に、本発明者等はインクジェット方式においてノズル目詰りの原因となる溶媒不溶固形分を生成することなく、またインクジェット記録の記録特性を損なうことのない、本発明のインク組成物、すなわち水性ジェットインク組成物と、水溶性タンパク質、又は水溶性タンパク質と水溶性消光物質を組合せてなる新規なインク組成物に到達したのである。

したがって本発明の目的は、記録物の耐光性を前層向上させるとともに、インクジェット方式において従来その発生がされなかつたノズルの目詰りがなく、しかも水性ジェットインク組成物に使用される水溶性染料の種類を拡大することを目的とした、新規な水性ジェットインク組成物

とながら耐光性向上効果が得られない。また逆に多過ぎても染色性の低下と、析出物によるノズルの目詰りを生ずる傾向があるので同様に好ましくない。

更に、本発明の水性ジェットインク組成物に使用する水溶性染料としては、水に対する溶解性の良好なものがすべて用いられる。ただし、本発明の効果は耐光性の弱い染料において、より強い添加効果があらわれるという特長がある。

前記水溶性染料としては、例えば

C.I. Direct Blue 236, C.I. Direct Blue 203,
C.I. Direct Blue 202, C.I. Direct Blue 15,
C.I. Acid Blue 7, C.I. Acid Blue 9,
C.I. Direct Blue 199, C.I. Acid Yellow 1,
C.I. Direct Red 227, C.I. Direct Red 225,
C.I. Acid Red 87, C.I. Acid Red 92,
C.I. Acid Red 52, C.I. Acid Red 94,
C.I. Acid Red 289, C.I. Direct Black 51

等が挙げられる。

また、本発明に於ては常温で液状の湿潤剤が使

を提供することである。

すなわち、本発明は、

- (1) 水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とする水性ジェットインク組成物において、さらに水溶性タンパク質の少なくとも一種を含むことを特徴とするジェットインク組成物、および
- (2) 水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とする水性ジェットインク組成物において、さらに水溶性タンパク質の少なくとも一種と、水溶性消光物質の少なくとも一種とを含むことを特徴とするジェットインク組成物に関する。

本発明において使用される水溶性タンパク質は、市場から容易に入手できるものである。特に好ましくはカゼインおよび／またはソジウムカゼイネイトである。

該水溶性タンパク質は、水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とするインク組成物中に、好ましくは0.1〜5重量%の範囲含有せしめる。該水溶性タンパク質の使用量が少な過ぎる場合は当然の

用される。該湿潤剤を具体的に示すと、多価アルコール類例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール #300、グリセリン、プロピレングリコール等、多価アルコールのアルキルエーテル類及びその酢酸エステル類例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、モノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル等；ヒドロキシアルキルホルムアミド類、例えば、アルキル基の炭素原子が1から4までの範囲のヒドロキシアルキルホルムアミド類；又は特開昭50-102407号明細書に記載の方法等によつて合成されたN-ビニル-2-ピロリドンオリゴマー等が用いられる。

これらの湿潤剤は単独で又は混合して使用することが可能である。

一方、本発明の別の態様においては、さらに水溶性消光物質を含有する水性ジェットインク組成物を包含する。

該態様において、前記の消光物質、即ち勵起された物質のケイ光を相互作用により失活させる物質〔共立出版株式会社発行、化学大辞典Ⅷ、第769頁〕としては、好ましくは水溶性のヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム、チオシアン酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄、硫酸ニッケルおよびシニウ酸ニッケルから選ばれた少なくとも一種の化合物を使用する。

これらのうち特にヨウ化カリウム、臭化カリウム、硫酸銅、硫酸コバルト、チオシアン酸カリウムのうち少なくとも一種の使用が好ましい。

該消光物質は、水溶性染料、湿潤剤、水溶性タンパク質および水よりなる組成物中に好ましくは0.1〜5重量%の範囲で含有せしめる。水溶性消光物質の使用量が少な過ぎる場合は、当然のことながら耐光性向上効果が得られない。また逆に多過ぎても演色性の低下と析出物によるノズルの目詰りを生ずる傾向があるので同様に好ましく

炭素数1〜3のアルキルアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキサイド、N-メチル-2-ピロリドン等の一種もしくは二種以上を使用してもよい。

必要があれば、さらに表面張力調整剤として、カチオン性界面活性剤、例えばアルキル硫酸エステルナトリウム等；アニオン性界面活性剤、例えばアルキルピリジウム硫酸塩等；非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル等；あるいは両イオン性活性剤を使用してもよい。

更に、必要に応じて、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール等の粘度調整剤；アヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのアミン塩、6-アセトキシ-2,4-ジメチル-m-ジオキサン等の防カビ剤や防腐剤等を少量添加することもできる。

又、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム

ない。

前記本発明の水性ジェットインク組成物は、例えば次のような配合にする。水溶性染料0.1〜1.5重量%、湿潤剤5〜40重量%、前記水溶性タンパク質0.1〜5重量%、必要により前記水溶性消光物質0.1〜5重量%、残り水。

なお上述の如き本発明の水性ジェットインク組成物は、インクジェット方式に使用される実用上の観点から、粘度1.2〜30センチポイズ、不揮発分約50重量%以下の範囲にあることが好ましい。

更に、インクのpH等は巾広く変化可能であるが、消光物質の種類とpHによつては沈殿を生じることもある故、適宜調整して用いることが好ましい。例えば硫酸銅はpH4以下程度もしくはアンモニア溶液でpH10.5以上に調整して使用することが好ましい。

本発明の水性ジェットインク組成物には、更に必要に応じて、水に可溶な溶剤、例えば、ジオキサン、アセトン、ジアセトンアルコール、

等の酸素吸収剤等も併用することができる。

かくして得られた本発明の水性ジェットインク組成物は、ノズルの目詰り防止等インクジェット方式における要求、性能を完全に満足する。しかも、記録物の耐光性を著しく向上せしめうる。加えて各種の水溶性染料を用いることができるといような、所謂選択範囲の拡大が可能である。

以上によりその工業的效果は、はかり知れないものがある。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、これらの具体例に限定する意図はない。

実施例1〜12

第1表に示したような各種割合において、インク原料を0.5時間以上攪拌混合し、夫々の原料を水に溶解させた。ついで1.2μのミリポア(株)製メンブランフィルターで加圧ろ過し、水性ジェットインク組成物を得た。

これらの水性ジェットインク組成物は、ついでオンデマンド方式インクジェットプリンターで連続記録させ、100時間後における記録状態、

記録物の印字品位により、その連続噴射安定性を判定した。また耐光性については、キセノンフェードメーター〔スガ試験機(株)製〕により記録物を所定時間照射(照射エネルギー464ジュール/ $\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$)した後、反射濃度計(マクベス社製RD9/5)を使用して、初期値(100)に対する光学濃度の比率で退色の程度を比較した。得られた結果を第1表に示す。

比較例1~3

第1表に示す従来もつとも耐光性のよいと思われる組成物を前記実施例と同様の方法により水性ジェットインク組成物を調製した。得られた組成物について、実施例と同様な方法により、連続噴射安定性及び耐光性を試験した。

第 1 表

(配合:重量部)

		実 施 例												比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
イ ン ク 組 成	C.I.Acid Red 289	—	—	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—	1.5	—
	C.I.Acid Red 94	1.5	1.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	0.5	—
	C.I.Acid Blue 9	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5
	グリセリン	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	水	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87
	カゼイン	1	—	1	—	0.8	1	—	1	—	0.7	0.7	—	—	—	—
	ソジウムカゼイネイト	—	1	—	1	0.8	—	1	—	1	0.7	—	0.7	—	—	—
	ヨウ化カリウム	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
	臭化カリウム	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	0.5	—	—	—
	硫酸コバルト	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
結 果	硫酸銅	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	—
	2-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン-5-スルホン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
	耐光性	2時間	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	△
	8時間	—	—	—	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	△	—
果	連続噴射安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

判定基準:

耐 光 性 ◎: 90%以上, ○: 80~89%, △: 50~70%, ×: 40%以下

連続噴射安定性 ○: ノズル詰りなし

前記第1表の結果より明らかな如く、本発明のジェットインク組成物は、インクジェット方式における噴射特性を全く損うことなく良好な連続噴射安定性を有し、しかも記録物の耐光性も著しく優れている。

DERWENT-ACC-NO: 1984-116707

DERWENT-WEEK: 198934

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ink compsn. for ink jet printer
comprises water-soluble dye, wetting
agent, water, water-soluble protein and
opt. quencher

INVENTOR: ARAKAWA T; KUNIMATSU M ; MURAKAMI
M ; NAITO H ; TOYODA T

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON TORYO KK[DNT0] ,
MATSUSHITA ELEC IND CO LTD
[MATU]

PRIORITY-DATA: 1982JP-163352 (September 20, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 59053565 A	March 28, 1984	JA
JP 89036510 B	August 1, 1989	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL- NO	APPL- DATE
JP 59053565A	N/A	1982JP- 163352	September 20, 1982

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C09D11/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59053565 A**BASIC-ABSTRACT:**

Ink compsn. comprises (A) 0.1-15 wt.% water-soluble dye, (B) 5-40 wt.% wetting agent, (C) water and (D) 0.1-5 wt.% of at least one water-soluble protein and opt. (E) at least one quencher.

(A) is a water-soluble acid dye or direct dye. (B) is pref. diethylene-, triethylene-, polyethylene- or propylene glycol, glycerin, ethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monoethyl ether acetate, tripropylene glycol methyl ether, hydroxy-(1-4C alkyl) formamide or N-vinyl-2-pyrrolidone oligomer. (D) is pref. casein or Na caseinate. (E) is pref. KI, KBr, KCl, KSCN, CoSO₄, CuSO₄, FeSO₄, NiSO₄ or Ni oxalate. Compsn. opt. contains water-soluble organic solvent, surface tension controller, viscosity controller, preservative and/or O₂ absorbent (e.g., Na₂SO₃ or NaHSO₃).

Compsn. is usable for a long printing time without blocking the

printer nozzle. Combination of (D) and (E) provides highly improved light fastness of printed image.

TITLE-TERMS: INK COMPOSITION JET PRINT
COMPRISE WATER SOLUBLE DYE WET
AGENT PROTEIN OPTION QUENCH

DERWENT-CLASS: A97 G02

CPI-CODES: A04-D05; A05-H03; A05-H04; A12-W07D; G02-
A04A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 0113U ; 0137U ;
NUMBERS: 0930U ; 0947U ;
1224U ; 1678U ;
1695U ; 1715U ;
1729U ; 1745U ;
1750U ; 1759U ;
1803U ; 1906U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0044 0231 0910 1279 1588 1602
1986 2001 2575 2812

Multipunch Codes: 028 039 04- 06- 09- 101 147 198 200 230
231 24- 256 336 532 537 656 659 688 720
028 039 04- 06- 09- 101 147 198 200 230
231 24- 256 336 532 537 656 659 688 720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1984-049115